

Polimerisasi Propilena menggunakan Katalisator TiCl_4 dan Kokatalis Tri Etil Aluminium

Sri Wahyu Murni, Tofik Hidayat dan Deni Ardian

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri UPN "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK 104 Lingkar Utara Condongcatur Yogyakarta telp. 0274 486889 email: wahyuswm@yahoo.com

Abstract

Polypropylene is one of the most widely used polymers in our daily lives. The catalyst that used in the polymerization is the kind of coordination complexes catalyst; the name is Ziegler-Natta catalyst. The function of this catalyst is produce high stereoregularity polypropylene is isotactic polypropylene. This catalyst is very expensive; therefore, it is necessary to determine the optimum mileage (g propylene per mg catalyst). In this research was determined mileage in polymerization of propylene used catalyst TiCl_4 and co-catalyst triethyl aluminium (TEAL).

Polymerization reaction conducted in the autoclave reactor at 34 bar, the reactor was equipped with temperature and pressure control. Three thousands ml propylene (5 bar) was introduced to the reactor, was followed by the catalyst TiCl_4 , co-catalyst TEAL, donor CHMMS (cyclo hexyl methyl methoxy silane) and hydrogen. Reaction was done at certain temperature and time. At reaction finished propylene was weighed, isotactic polypropylene and molecular weight was analyzed.

At the optimum condition: 75°C, 2 hours reaction time, catalyst 20,55 mg and hydrogen 6,8 bar (in the 250 ml tube); the result is mileage 72,476 g propylene/mg catalyst. In addition, at temperature range 60-80°C, the molecular weight polypropylene was 170.476 – 357.189 and isotactic polypropylene was 96-99%.

keyword: polypropylene, mileage, isotactic

1. Pendahuluan

Polipropilena merupakan salah satu jenis polimer komoditi, digunakan diantaranya sebagai material dalam bagian-bagian mobil dan perkakas, tali, anyaman, karpet, dan film. Polipropilena (isotaktik) stereoregular dibuat dengan metode polimerisasi dengan katalis koordinasi kompleks. Polimer yang memiliki struktur yang sangat stereoregular dengan sedikit atau tanpa percabangan rantai maka ia berada dalam bentuk kristal. Polimer kristal umumnya lebih keras, lebih kuat, lebih keruh (tingkat kebeningannya), lebih tahan terhadap pelarut, dan massa jenisnya lebih tinggi dari pada polimer yang amorf. Bentuk yang linier dan bermassa jenis tinggi memiliki derajat keteraturan yang tinggi. Karena polimer kristal lebih tahan terhadap pelarut, bagian yang larut dipakai sebagai ukuran kasar dari derajat kekristalan. Dari sudut sifat-sifat polimer, kekristalan penting karena pengaruhnya terhadap sifat mekanik.

Polipropilena yang memiliki sifat-sifat yang diinginkan secara komersial tersebut dibuat dengan menggunakan katalis koordinasi kompleks yaitu katalis Ziegler-Natta.

Penelitian ini bertujuan menentukan jumlah katalis yang diperlukan pada proses polimerisasi propilena; dalam hal ini dinyatakan sebagai *mileage* (g propilena per mg katalis); serta mengetahui pengaruh jumlah hidrogen terhadap berat molekul polipropilena. Katalis yang digunakan adalah katalis koordinasi kompleks

yang di terdiri dari TiCl_4 sebagai katalis dan kokatalis trietil aluminium (TEAL).

2. Tinjauan Pustaka

2.1 Katalis Ziegler-Natta

Katalis Ziegler-Natta didefinisikan sebagai kombinasi antara (1) senyawa logam transisi dari unsur-unsur golongan IV sampai VIII dan (2) senyawa organologam dari logam golongan I sampai III pada Tabel Periodik. Senyawa logam transisinya dinyatakan sebagai katalis dan senyawa organologam sebagai kokatalis. Paling umum komponen katalis tersebut terdiri dari halida dari logam titanium, vanadium, molibdenum, krom, atau zirkonium. Pada beberapa penelitian juga telah dibuktikan, senyawa-senyawa besi dan kobalt telah terbukti efektif. Kokatalis yang dipakai berupa hidrida, alkil atau aril dari logam-logam seperti aluminium, litium, seng, timah, kadmium, berilium dan magnesium. Sejauh ini, sistem Ziegler-Natta yang terpenting ada;ah kombinasi antara titanium trihalida dan tetrahalida dengan senyawa-senyawa trialkilaluminium. Pada penelitian ini digunakan katalis TiCl_4 dan kokatalis $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ atau trietil aluminium disingkat TEAL. (Stevens, 2001)

Katalis dipreparasi dengan mencampurkan komponen-komponen dalam suatu pelarut yang inert dan kering tanpa oksigen, biasanya pada suhu rendah. Katalis ini memiliki reaktivitas yang tinggi terhadap

banyak monomer non polar dan mampu memberikan polimer-polimer yang memiliki stereoregularitas yang tinggi. Aktivitas katalis berubah dengan waktu dan aktivitas maksimum dicapai setelah periode pemasakan (*aging*) antara satu sampai dua jam. Proses polimerisasi juga dipengaruhi oleh pemakaian zat tambahan misalnya donor elektron.

Masalah yang berkaitan dengan sistem katalis adalah efisiensinya yang rendah. Jumlah katalis yang cukup dibutuhkan untuk mencapai rendemen polimer yang bisa diterima. Oleh karenanya penentuan *mileage* (g polimer per mg katalis) sangat penting untuk mengoptimalkan penggunaan katalis. (Stevens, 2001)

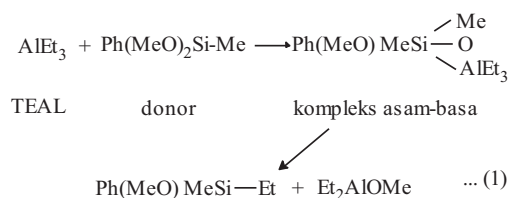
2.2 Mekanisme Reaksi Polimerisasi Propilena

Polimerisasi heterogen terjadi pada tempat-tempat aktif yang terlokalisasi di atas permukaan aktif. Komponen organologam mengaktifkan tempat aktif tersebut melalui alkilasi atom logam transisi pada permukaannya. Mekanismenya digambarkan bahwa monomer terinkorporasi ke dalam polimer melalui reaksi penyisipan antar atom logam transisi dan karbon ujung rantai polimer terkoordinasi.

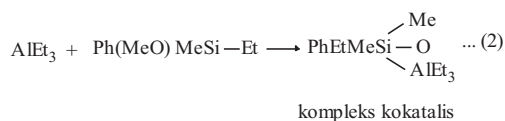
Mekanisme reaksi polimerisasi propilena menggunakan logam transisi titan sebagai katalis berupa TiCl_4 dan kokatalis $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ dapat dijabarkan sebagai berikut :

2.2.1. Pembentukan kompleks ko-katalis dan donor (Moore, 1996)

Reaksi antara ko-katalis dan donor berlangsung spontan (hanya terjadi dalam beberapa detik). TEAL (tri etil aluminium) bereaksi dengan donor (*cyclo hexyl dimethoxy silane*) membentuk kompleks asam-basa yang terurai menjadi *etyl-cyclo hexyl methyl methoxy silane* dan *diethyl aluminium methoxy*.



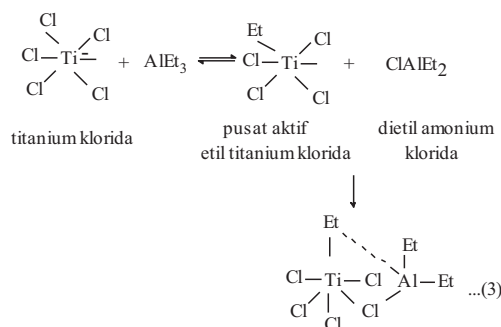
Karena jumlah TEAL berlebih maka kompleks asam-basa bereaksi lagi dengan TEAL membentuk kompleks kokatalis.



2.2.2 Aktivasi katalis

Untuk memudahkan penulisan, selanjutnya kompleks kokatalis ditulis AlEt_3 . Kompleks kokatalis

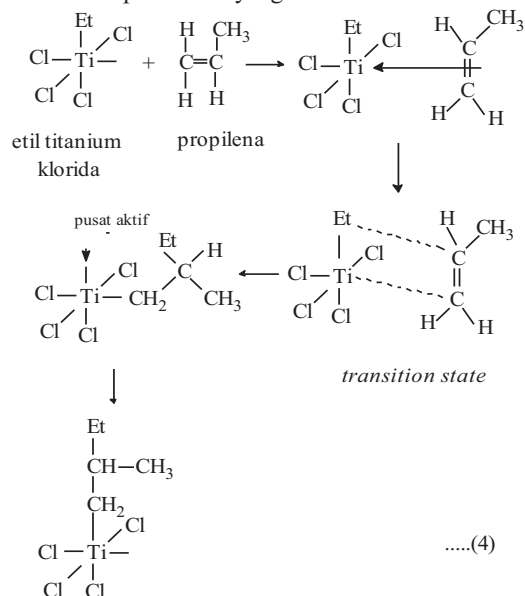
diadsorpsi oleh katalis menjadi katalis aktif dan diethyl aluminium klorida.



Dari mekanisme reaksi di atas, terlihat bahwa reaksi aktivasi katalis terjadi proses bolak-balik. Reaksi bolak-balik sangat dipengaruhi oleh suhu. Aktivasi katalis merupakan reaksi eksotermis, sehingga suhu dijaga agar tidak terlalu tinggi sebab jika terlalu tinggi maka reaksi akan bergeser ke arah kiri. Ini mengakibatkan jumlah pusat aktif yang terbentuk menjadi berkurang. Hal ini akan menyebabkan jumlah monomer yang terinisiasi tidak banyak dan berakibat pada menurunnya *mileage* (g polimer/ mg katalis yang digunakan).

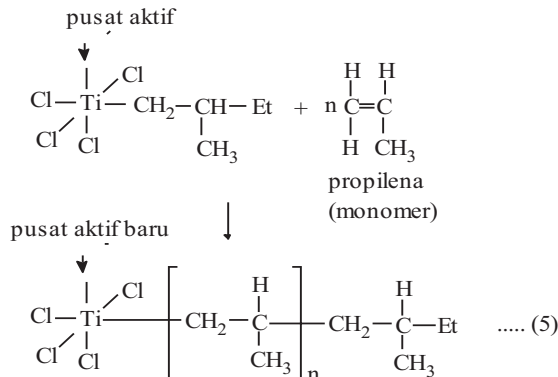
2.2.3. Inisiasi

Propilena (monomer) bereaksi di pusat aktif katalis (Ti) membentuk kompleks yang kemudian akan terkoordinasi membentuk tahap transisi. Tahap transisi (*transition state*) adalah tahap dimana gugus etil pada pusat aktif terlepas dan membentuk ikatan dengan propilena pada akhir rantai (terjadi penyisipan). Kemudian terjadi migrasi rantai dan terbentuklah pusat aktif yang baru.



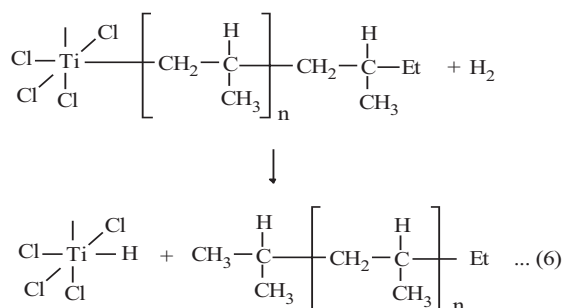
2.3.4. Propagasi

Proses pada tahap inisiasi berulang juga pada propagasi sehingga diperoleh polipropilena dengan keteraturan yang tinggi. Rantai polimer tumbuh pada permukaan katalis melalui reaksi-reaksi penyisipan rantai monomer yang terkompleksasi dan gugus Et yang asalnya dari kokatalis organologam (AlRt_3) berakhir sebagai gugus ujung rantai..



2.3.5 Terminasi

Terminasi rantai yang tumbuh bisa terjadi dengan beberapa cara. *Chain transfer* (transfer rantai) pada polimerisasi propilena terjadi dengan beberapa cara, tergantung pada katalis dan kondisi operasi yang digunakan. Transfer rantai ke monomer atau transfer hidrida internal menghasilkan ujung rantai tak jenuh. *Chain transfer* yang sering dilakukan yaitu menggunakan zat hidrogen untuk mengontrol berat molekul polimer. Pada konsentrasi hidrogen dan derajat polimerisasi tertentu, hidrogen dapat memutuskan ikatan antara Ti dan Cl pada rantai polimer sehingga terbentuk ikatan antara Ti dan H. Namun monomer akan mudah menyisip antara ikatan Ti dan H, sehingga terjadi polimerisasi lagi.



Tanpa penerapan pereaksi-pereaksi transfer seperti itu, berat molekul akan menjadi terlalu tinggi untuk pemakaian komersial.

3. Metodologi

3.1 Bahan

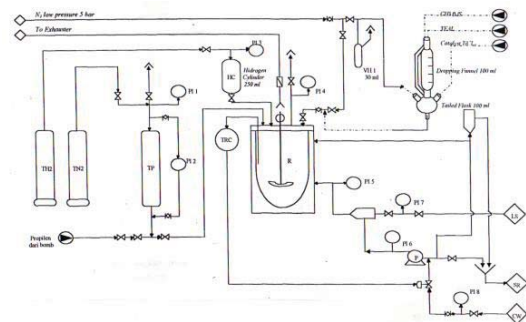
Bahan baku yang digunakan adalah propilena ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) dengan kemurnian 99,6672%.

Bahan pembantu yang digunakan berupa: katalis TiCl_4 , TEAL (tri etil alumina) sebagai kokatalis, donor CHMMS (*cyclo hexyl methyl methoxy sylane*), gas hidrogen, heksana, nitrogen high pressure (40 bar), nitrogen low pressure (5 bar)

Bahan untuk analisis yang digunakan berupa: BHT (butyl hydroxy toluene), xylene

3.2. Alat

Peralatan yang digunakan berupa serangkaian alat polimerisasi polipropilena disajikan pada Gambar 1.



keterangan:

- TH2 : tabung hydrogen 40 bar
- TN2 : tabung nitrogen 40 bar
- TP : tabung propilena
- HC : tabung hydrogen 250 ml
- R : reactor *autoclave*
- PI : *pressure indicator*
- TRC : *temperature rate control*
- LS : pipa steam masuk
- SR : pipa steam keluar
- CW : *cooling water*
- VH 1 : tabung nitrogen tekanan 1 bar
- P : pompa

Gambar 2. Rangkaian Alat Polimerisasi Propilena

3.3 Cara Penelitian

Penelitian meliputi persiapan katalis dan polimerisasi propilena.

Persiapan propilena

Mengisikan gas propilena dari tower T-703 (dari *plant*) ke dalam tabung propilena kapasitas 10.000 ml.

Persiapan *autoclave*

Membuka aliran pendingin dan *steam* pada alat reaksi, kemudian mengaktifkan semua tombol TRC (*temperature rate control*), pompa dan blower. Nitrogen *low pressure* 5 bar dimasukkan ke dalam *autoclave*, kemudian suhu dinaikkan sampai 70°C pada TRC. Pemanasan dilakukan 0,5 jam, selanjutnya gas nitrogen dikeluarkan sampai habis. Kemudian *autoclave* dibilas menggunakan gas propilena 5 bar dan mixer dijalankan, selama 15 detik. Pembilasan dilakukan 3 kali dan suhu diturunkan menjadi 30°C.

Persiapan Katalis

Heksana sebanyak 60 ml yang telah *dibubble* dengan nitrogen selama 10 menit dialirkan ke dalam *dropping funnel II*. Kemudian diambil sejumlah katalis dalam suntikan katalis dan ditimbang, lalu dimasukkan dalam *tailed flask* 100 ml. Mengambil TEAL sebanyak 10 ml dengan menggunakan pipet 10 ml dan dimasukkan ke dalam *dropping funnel I*, selanjutnya mengambil 1,3 ml CHMMS dimasukkan dalam *dropping funnel II*. Katalis siap dimasukkan dalam *autoclave*.

Proses Polimerisasi Propilena

Memasukkan campuran katalis yang telah disiapkan dengan bantuan nitrogen *low pressure*. Hidrogen dalam tabung 250 ml dimasukkan selanjutnya dimasukkan propilena sebanyak 3000 ml (pada tekanan 5 bar) yang didorong dengan nitrogen UHP. Suhu reaktor dipanaskan disertai dengan pengadukan. Suhu reaktor akan naik perlahan sampai batas suhu pada TRC, bila melebihi suhu TRC maka air pendingin akan mengalir dan *steam* menutup secara otomatis. Kondisi operasi reaktor berlangsung pada tekanan 34 bar. Reaksi dalam reaktor berlangsung selama waktu yang dikehendaki dan dihitung sejak suhu pertama kali tercapai (dapat dilihat tercapainya titik puncak pada kertas *report*). Setelah selesai mixer dimatikan, gas propilena sisa dibuang dengan membuka katup pembuangan. Suhu dinaikkan menjadi 80°C. Untuk pembilasan nitrogen *low pressure* (5 bar) dialirkan dan diaduk selama 15 detik. Pembilasan dilakukan sebanyak 3 kali. Selanjutnya suhu diturunkan menjadi 30°C dan *autoclave* dibuka, *flake* polipropilena yang terbentuk diambil dan ditimbang.

3.4 Analisis Hasil Polimerisasi

Penentuan Berat Molekul (BM)

Mengambil sampel sebanyak 15 g dan menambahkan BHT sebanyak 1% (0,15g) kemudian diaduk dengan mixer selama 30 detik dan menimbang campuran tersebut sebanyak 3,5 g dan memasukkan dalam tabung penguji MFI (*Melt Flow Indexter*), selanjutnya dipanaskan sampai suhu 230°C. Kemudian secara otomatis akan dijatuhkan beban seberat 2160 g dan dilakukan *cutting* secara otomatis. Data MFI dieproleh dari rata-rata 3 kali *cutting*. Harga MFI dalam satuan g/10 menit. Dari data MFI kemudian dimasukkan dalam grafik MFI versus US IV (intrinsic viscosity), maka akan diperoleh US IV. Selanjutnya IV dimasukkan dalam persamaan untuk mencari BM, sebagai berikut: (Galli, 1988)

$$MW = \left(\frac{IV}{1,75 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/0.74}$$

Penentuan persentase polipropilena isotaktik

Polipropilena hasil reaksi dipisahkan antara polimer isotaktik dan ataktik dengan cara

mencampurkannya dengan pelarut xylene. Polipropilena isotaktik tidak larut dalam xylene sedangkan polipropilena ataktik larut.

Sampel seberat 2,5 g dilarutkan dalam 250 ml xylene didalam labu leher dua yang dilengkapi pengaduk dan pendingin balik. Kemudian dipanasi sambil diaduk pada suhu 135°C selama 30 menit. Pemanas kemudian dimatikan, pengadukan dilanjutkan selama 15 menit pada suhu 100°C. Proses tersebut dilakukan dengan mengalirkan gas N₂. Selanjutnya labu didinginkan pada *water bath* sampai diperoleh suhu 25°C, dan diaduk lagi menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Campuran kemudian disaring, diambil filtrat sebanyak 100 ml dimasukkan dalam aluminium basin dan diuapkan sampai hampir kering. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 70°C dalam *vacuum oven* selama 30 menit. Sisa padatan dalam aluminium basin kemudian didinginkan dan ditimbang, merupakan polimer larut (*xylene soluble*). Perhitungan persentase isotaktik:

$$\% \text{ xylene soluble} = \frac{\text{berat padatan}}{\text{berat polipropilena}} \times 250\%$$

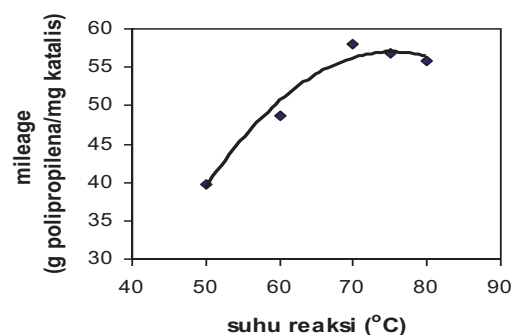
$$\% \text{ isotaktik} = 100\% - \% \text{ xylene soluble}$$

3. Hasil dan Pembahasan

Tabel 1. Pengaruh suhu terhadap *mileage* dan persentase isotaktik

Propilena: 3000 ml; waktu reaksi: 2 jam;
katalis: TiCl₄:15 mg; TEAL: 10 ml; CHMMS: 1,3 ml;
heksana: 60 ml; gas hidrogen: 5 bar (dalam tabung 250 ml)

suhu (°C)	<i>mileage</i> (g pp/mg katalis)	BM	% isotaktik
50	39,8144	234.090	93,47
60	48,980	236.490	96,12
70	58,0739	234.090	97,48
75	56,7601	234.890	97,24
80	55,8122	232.4.0	97,82



Gambar 2. Pengaruh suhu terhadap *mileage*

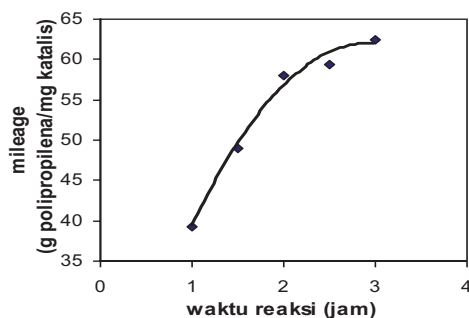
Makin tinggi suhu laju polimerisasi makin meningkat, sehingga perolehan polipropilena makin besar; maka *mileage* makin besar pula. Namun pada suhu 75 dan 80 jumlah polimer yang dihasilkan

menurun. Penurunan diperkirakan propilena mendekati titik kritisnya.

Tabel 2. Pengaruh waktu reaksi terhadap *mileage* dan persentase isotaktik

Propilena: 3000 ml; suhu reaksi: 70°C;
katalis: TiCl₄:15 mg; TEAL; 10 ml; CHMMS: 1,3 ml;
heksana: 60 ml; gas hidrogen : 5 bar (dalam tabung 250 ml)

waktu reaksi (jam)	<i>mileage</i> (g pp/mg katalis)	BM	% isotaktik
1	39.2377	244.560	96,67
1.5	48.9937	238.910	96,71
2	58.0739	233.290	97,62
2.5	59.4039	231.690	97,69
3	62.3854	230.090	97,73



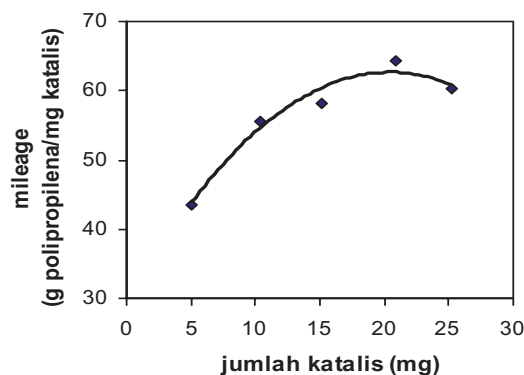
Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi terhadap *mileage*

Data menunjukkan pada awal reaksi *mileage* meningkat tajam, ini menunjukkan jumlah polipropilena juga meningkat; setelah waktu reaksi 2,5 jam *mileage* mendekati konstan, yang menunjukkan jumlah polipropilena yang dihasilkan tidak banyak meningkat. Menurut Stevens (2001), pada awal reaksi polimerisasi terjadi periode induksi yang menuju periode laju maksimum; selanjutnya diikuti periode menurun. Menurunnya laju diakibatkan oleh faktor-faktor seperti perubahan struktur yang mengurangi jumlah dan aktivitas pusat-pusat aktif, dan perlindungan pusat aktif oleh polimer yang mencegah mendekatnya monomer.

Tabel 3. Pengaruh jumlah katalis terhadap *mileage* dan persentase isotaktik

Propilena: 3000 ml; waktu reaksi: 2 jam; suhu: 70°C
TEAL: 10 ml; CHMMS: 1,3 ml; heksana: 60 ml; gas hidrogen : 5 bar (dalam tabung 250 ml)

berat katalis TiCl ₄ (mg)	<i>mileage</i> (g pp/mg katalis)	BM	% isotaktik
5,06	43,44	234.890	97,21
10,32	55,67	236.490	97,44
15,1	58,07	234.090	97,26
20,83	64,21	234.090	97,44
25,22	60,28	236490	97,20



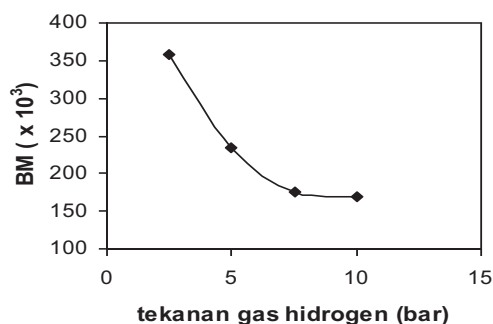
Gambar 4. Pengaruh jumlah katalis terhadap *mileage*

Masalah dalam sistem reaksi katalis adalah efisiensinya. Jumlah katalis yang cukup dibutuhkan untuk mencapai rendemen polimer yang dapat diterima. (Stevens, 2001) Data percobaan menunjukkan, meningkatnya jumlah katalis meningkatkan *mileage*. Jumlah katalis yang lebih besar akan meningkatkan jumlah pusat aktif yang akan menginisiasi polimerisasi sehingga jumlah polimer yang dihasilkan meningkat pula.

Tabel 4. Pengaruh tekanan hidrogen terhadap berat molekul polipropilena

Propilena: 3000 ml; waktu reaksi: 2 jam; suhu: 70°C
katalis: TiCl₄:15 mg; TEAL; 10 ml; CHMMS: 1,3 ml;
heksana: 60 ml; berat katalis TiCl₄: 20 mg;
volume hidrogen: 250 ml

Tekanan hidrogen (bar)	<i>mileage</i> (g pp/mg katalis)	BM	% isotaktik
2,5	47,28	357.180	97,27
5,0	64,21	234.090	97,44
7,5	72,48	176.120	97,43
10	43,45	170.190	97,68



Gambar 5. Pengaruh tekanan hidrogen terhadap berat molekul polipropilena

Peningkatan jumlah hidrogen menurunkan BM polipropilena, hidrogen berfungsi sebagai zat transfer rantai sehingga terjadi terminasi. Semakin banyak jumlah hidrogen, maka makin banyak rantai tumbuh

yang mengalami terminasi; hal ini mengakibatkan semakin pendeknya rantai polimer yang terbentuk sehingga berat molekulnya makin kecil.

Pengaruh katalis terhadap stereoregularitas

Data menunjukkan bahwa persentase polipropilena isotaktik pada kisaran 93-97% pada variabel percobaan. Hasil ini menunjukkan polipropilena tersebut memenuhi syarat kualitas komersial.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan, maka disimpulkan bahwa polimerisasi propilena menggunakan katalisator TiCl_4 dan ko-katalis tri etil aluminium menghasilkan polipropilena isotaktik stereoregular 93-97%. Jumlah hidrogen berpengaruh pada berat molekul polipropilena, berat molekul polipropilena yang dihasilkan berkisar 170.476-357.180. Pada kondisi optimum diperoleh *mileage* 72,476 g propilena/mg katalis.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada PT Polytama Propindo Indramayu yang telah memberikan fasilitas penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Bilmeyer, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, 2nd ed, John Wiley & Sons Inc., Singapore.
- Cowd, M.A., 1991, *Kimia Polimer*, Penerbit ITB, Bandung
- Fessenden and Fessenden, 1986, *Kimia Organik Jilid I*, edisi 3, 427-428, Penerbit Erlangga, Jakarta
- Galli, Gabrielle, 1988, "*Bulk Plant Chemistry Seminar*", Hilmont R & D.C., Italy
- Groggin, 1958, *Unit Pocesesses in Organic Synthesis*, fifth edition, Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. Ainc, anew ayork
- Harrel, D.G., 1988, "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2 nd, vol. 13, John Willey & Sons Inc.
- Hart, H., Craine, L.E., & Hart, D.J., 2003, *Kimia Organik*, edisi 11, alih bahasa : Suminar S.A., Erlangga, Jakarta
- Montell Symposium, 1998, *Polypropilene past, present and future: The Callenge Continous*, Montell Polyolefins, ferrara, Italy
- Moore, E. P., 1996, "*Polyprpilene Handbook*", hanser Publisher, Munich Viena, New York
- Stevens, M.P., 2001, '*Polymer Chemistry*': *An Introduction*, Terjemahan oleh Iis Sopyan, 'Kimia Polimer', Pradnya Paramita, Jakarta
- Utomo, S., 1997, *Laporan Kerja Praktek di Polytama Propindo*, Yogyakarta